

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ANA RAMLJAK

ADHEZIJSKA SVOJSTVA POLIVINIL
ACETATNOG LJEPILA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2017



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

ANA RAMLJAK

**ADHEZIJSKA SVOJSTVA POLIVINIL
ACETATNOG LJEPILA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

doc. dr. sc. Suzana Pasanec Preprotić

Student:

Ana Ramljak

Zagreb, 2017

SAŽETAK:

Proces lijepljenja je najjednostavniji način spajanja dvaju ili više materijala te je jedan od osnovnih i najbitnijih procesa unutar grafičke industrije. S obzirom na različitost grafičkih proizvoda današnjice, na tržištu postoji cijeli niz adheziva s performansama koje su prilagođene skupinama proizvoda i načinu njihove izrade. Polivinil acetatno ljepilo (PVAc) karakteristično je za ručnu proizvodnju i proizvodnju malih naklada u završnim grafičkim doradnim procesima. Iako je velika zastupljenost PVAc adheziva unutar grafičke industrije neupitna, najčešće se koristi prilikom izvedbe bešavnih formi uveza, izrade višedijelnih tvrdih korica te pri proizvodnji krojenih kutija. Kako bi se osigurala ponovljivost procesa i omogućila konstantna kvaliteta gotovih proizvoda, potrebno se je osvrnuti i na osnovne procese ostvarivanja spoja koji se zasnivaju na međusobnim kemijskim i fizikalnim djelovanjima između molekula adheziva i molekula na površini za lijepljenje, kao što je adhezija. Kvaliteta adhezije ovisi o mnogo faktora, a najviše o karakteristikama adherenda i adheziva te njihovoj međusobnoj kompatibilnosti. U ovom radu proučavaju se adhezijska svojstva PVAc ljepila s dvije vrste papira. Nakon mjerenja kontaktnih kutova, izračuna slobodne površinske energije materijala i računanja rada adhezije, u PVAc ljepilo dodat će se različiti udio nanočestica (SiO_2 , TiO_2) u svrhu poboljšanja adhezijska svojstva između ispitivanih materijala te će se sva navedena ispitivanja ponoviti.

Ključne riječi : lijepljenje, PVAc, adhezija, nanočestice

ABSTRACT:

Bonding process is the most simple process for joining two or more materials which makes it one of the basic and most important process within the graphics industry. Due to differences in today's graphics products there is a lot of different types of adhesives with characteristics suited for groups of products and the process of their product process on the market. Polyvinyl acetate (PVAc) is characteristic for hand made manufacture and small production in the finishing stages of graphical process. Although the high representation of PVAc adhesives within the graphics industry is unquestioned, it is most commonly used for perfect binding books production, production of book hardcovers and hand-made boxes. In order to secure the repeatability of the process and to provide the constant quality of the finished products it is vital to study the basic process of adhesion which rely on the mutual chemical and physical actions between the molecules of the adhesive and the molecules on the material. The quality of the adhesion relies on multiple factors but mostly on the characteristics of the adhesive itself and the compatibility with the adhered material. This paper will study the adhesive features of PVAc adhesives with two paper types. After the measurement of the contact angles, calculation of the free surface material energy and calculating the work of the adhesion, PVAc will be modified with nanoparticles in a certain amount in order improve the adhesion between the tested materials and such tests will be able to recreate.

Key words : bonding, PVAc, adhesion, nanoparticles

Sadržaj

1.UVOD.....	1
2.TEORIJSKI DIO.....	2
2.1.Ljepljenje u grafičkoj tehnologiji.....	2
2.1.1.Polivinil-acetatno ljepilo	3
2.1.2.Prednosti polivinil acetatnih ljepila	4
2.1.3.Nedostaci polivinil acetatnih ljepila	4
2.1.4.Dodaci PVAc ljepilima.....	4
2.2. Procesi kod lijepljenja	5
2.2.1.Adhezija.....	5
2.2.2.Kohezija.....	6
2.3.Nanotehnologija	7
2.3.1.Nanočestice u polimernim materijalima.....	7
2.3.2.TiO ₂ nanočestice	8
2.3.3. SiO ₂ nanočestice	9
3.EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1.Korišteni materijali.....	12
3.1.1.Papiri.....	12
3.1.2.Ljepilo.....	14
3.1.3.Nanočestice.....	15
3.2. Korišteni uređaji.....	16
3.2.1.Homogenizator	16
3.2.2.Goniometar	16
3.3.Opis ispitivanja.....	17
3.4.Preliminarno vizualno ispitivanje ponašanja papira	18
3.5.Postupci mjerenja	22
3.5.1.Kontaktne kutovi	22
3.5.2.Parametri adhezije	23
4.REZULTATI I DISKUSIJA.....	26

4.1. Preliminarno vizualno ispitivanje papira	26
4.2. Kontaktni kutovi.....	28
4.3. Parametari adhezije	30
4.4. Diskusija.....	35
5. ZAKLJUČAK.....	41
6. LITERATURA	42

1.UVOD

Potražnja tiskarskih proizvoda iz dana u dan se mijenja. Iako se broj zahtjeva za velike naklade smanjuje, sve je veća potražnja malih, individualnih naklada. Digitalnim tiskom potrošačima su omogućeni, ali i ekonomski dostupni, razni personalizirani grafički proizvodi kao što su fotoknjige, planeri, katalozi, kalendari, knjige itd.

Prema istraživanjima koje je proveo Canon 2000.godine, 40% tiskanih proizvoda imalo je nakladu veću od 10 000. Očekuje se da će taj udio smanjiti na 25% u 2020. godini, te da će više od polovice tiskanih proizvoda imati nakladu između 1000 i 2000, a već 2010. godine udio takvih proizvoda bio je oko 48%.

Rezultat smanjenja naklada vidljiv je i podatkom da je u Hrvatskoj 95% aktivnih grafičkih tvrtki kvalificirano kao male. [1]

Ljepila imaju širok spektar primjena u različitim industrijama. Ljepila za emulziju na bazi vode koja se koriste u tiskarskoj industriji najčešće se temelje na homopolimerima polivinil acetata (PVAc), posebice u uvezivanju knjiga malih naklada i kratkotrajne upotrebe.

U ovom diplomskom radu korištena su dva uzoraka papira (Navigator Universal i Royal White). Tim uzorcima ispitani su hrapavost površine, postotak vlage, pepela i sadržaj CaCO_3 , kako bi na kraju vidjeli koji od tih parametara najviše utječe na proces lijepljenja. Nakon ispitivanja svojstava papira ispitala su se adhezijska svojstva ljepila, te modificiranog ljepila tj. ljepila u kojeg su prethodno dodavane određene nanočestice (SiO_2 , TiO_2) u različitim postotcima (1,2 i 3%).

Da bi došli do rezultata prvo su se mjerili kontaktni kutovi te specifične energije površine. Iz određenih specifičnih površinskih energija, računali su se adezijski parametri: termodinamički rad adhezije, međupovršinska napetost, močenje te razlika disperznih indeksa papira i ljepila.

2.TEORIJSKI DIO

2.1.Ljepljenje u grafičkoj tehnologiji

Ljepila imaju širok spektar primjena u različitim industrijama.

U grafičkoj tehnologiji se neprestano javljaju kompliciraniji zahtjevi za određene proizvode, pa je zbog toga veća potražnja za ekonomski prihvatljivijim i jednostavnijim načinima spajanja dijelova .

Spajanje se može ostvariti na više načina, pa se spojevi mogu podijeliti u dvije grupe:

1.rastavljive – omogućuju rastavljanje i ponovno sastavljanje spojenih dijelova bez njihovog razaranja

2.nerastavljive – nakon prvotnog razaranja više se ne mogu spojiti [2].

Proces lijepljenja je najjednostavniji način spajanja dvaju ili više materijala te je jedan od osnovnih i najbitnijih procesa unutar grafičke industrije. To je suvremena metoda spajanja koja ima značajne prednosti u usporedbi s mehaničkim metodama spajanja dijelova. Postoje mnoge definicije lijepljenja, ali najprihvatljivija je definicija prema DIN-u 16 920 koja ljepilo definira kao nemetal koji različite dijelove može povezati površinskim prijanjanjem (adhezija) i unutrašnjom čvrstoćom (kohezija). Pritom se bitno ne mijenja struktura spojenih dijelova. Prema tome, ljepila su tvari koje na temelju kemijskog sastava i fizikalnog stanja u trenutku nanošenja na površine omogućuju njihovo spajanje [3,4].

U lijepljenim spojevima opterećenja se prenose cijelom površinom spoja, što osigurava veću otpornost na savijanje i vibracije nego pri mehaničkim spojevima. Lijepljenje je moguće ukoliko ljepilo ima svojstvo adhezije prema materijalu koji se lijepi, a materijal ima dostatnu koheziju i stabilnost da veza između slijepljenog materijala može biti trajna i čvrsta. Ljepilo ne smije bitno mijenjati svojstva materijala koje spaja i konačna svojstva ljepila moraju odgovarati svojstvima materijala koji se lijepi. Nakon dovršenog procesa lijepljenja važno je da ljepilo što prije postigne svoja konačna svojstva.

U grafičkoj industriji koriste se razne vrste ljepila različitih svojstava, ovisno o namjeni, a na tržištu ih nalazimo pod različitim komercijalnim nazivima.

Općenito, proces lijepljenja možemo podijeliti u 4 faze:

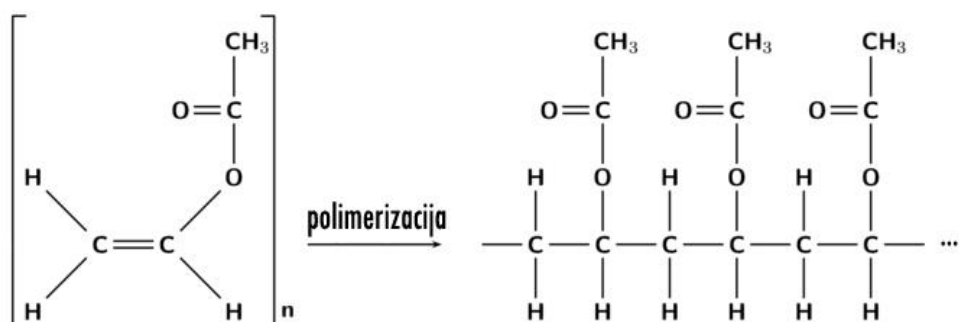
- 1.pripremanje ljepila za nanošenje,
- 2.pripremanje površine za lijepljenje,
- 3.nanošenje ljepila na površinu,
- 4.spajanje predmeta koji se lijepi za površinu na koju smo nanijeli ljepilo.

2.1.1.Polivinil-acetatno ljepilo

Polivinil acetat je polimer vinil-acetata s kemijskom formulom $(C_4H_6O_2)_n$. Osim u grafičkoj, koristi se u mnogim granama industrije, posebno za porozne materije kao što su drvo i odjeća. Spadaju u grupu termoplastičnih materijala koji mogu biti reverzibilno deformirani unutar određenog temperaturnog ranga.

Polivinil acetatno ljepilo(PVAc) karakteristično je za ručnu proizvodnju i proizvodnju malih naklada u završnim grafičkim doradnim procesima. Iako je velika zastupljenost PVAc adheziva unutar grafičke industrije neupitna zbog raznih poželjnih značajki i ekonomske dostupnosti, najčešće se koristi prilikom izvedbe bešavnih formi uveza, izrade višedijelnih tvrdih korica te pri proizvodnji krojenih kutija.

Dobiva se polimerizacijom emulzije vinil acetata u prisutnosti polivinil alkohola kao zaštitnog koloida i poznat je kao hladno ili bijelo ljepilo. (Slika 1.)



Slika 1. Polimerizacija vinil acetata

PVAc spada u skupinu disperzijskih ljepila. Disperzijska ljepila su hladna ljepila, tj. primjenjuju se na temperaturama od 18°C do 25°C , a definiramo ih kao heterogene

sustave koji sadrže čvrstu i tekuću komponentu s udjelom čvrste komponente od 40 do 80%. Polivinil-acetat emulzije su disperzije hladnog ljepila s oko 50% suhe tvari.

Ova vrsta ljepila stvara čvrstu vezu u 4 faze [5]:

- a) početni kontakt pri kojem ljepilo treba prodrijeti što bolje u pore podloge,
- b) odstranjivanje vode – ljepilo ostaje između podloga koje se lijepe nakon difuzije vode u podloge ,
- c) inicijalno formiranje filma ljepila,
- d) stvaranje kompaktnog sloja ljepila.

Polivinil-acetatne emulzije sadrže razne dodatke koji im se dodaju kako bi se dobila ljepila za posebne namjene.

2.1.2.Prednosti polivinil acetatnih ljepila

PVAc ljepila imaju razne prednosti kao što su elastičnost filma, otpornost na starenje, mogućnost upotrebe na sobnim temperaturama, bez proizvodnje štetnih plinova, tako da nema potrebe za radom na otvorenom ili otvorenim prozorima tijekom rada s njima. Također, ta ljepila imaju povoljan viskozitet, dobru adheziju, mogućnost strojnog i ručnog nanošenja. Na tržištu se nalaze po niskim cijenama i imaju dug rok trajanja. Ne zahtijevaju pripremu i lako se nanose na većinu materijala.

2.1.3.Nedostaci polivinil acetatnih ljepila

Nedostatak disperzijskih ljepila je dugo vrijeme sušenja, što produžuje proces proizvodnje jer su potrebna 3-4 sata do mogućnosti obrezivanja. Vrijeme aplikacije disperzijskih ljepila određeno je apsorpcijom ili isparavanjem vode koju sadrži. Također, ova ljepila nisu vodootporna, tako da nisu pogodna za rad na otvorenom(moguće ih je modificirati da budu vodootporna).

2.1.4.Dodaci PVAc ljepilima

Najvažniji dodaci PVAc ljepilima su plastifikatori (omekšivači) jer su oni zaslužni da sloj ljepila postane elastičniji i mekši. Čista PVAc emulzija bez plastifikatora bi nakon nekog vremena postala tvrda i lomljiva. Dodavanjem odgovarajuće količine plastifikatora ljepilo se omekšava i uklanja se krhkost. Sile adhezije se povećavaju, dok sile kohezije tek neznatno slabe. Tvari koje se koriste kao omekšivači su jednostavni

esteri koji tvore film oko čestica disperzije čime se povećava udaljenost među njima i smanjuje njihova povezanost, što dovodi do povećanja fleksibilnosti filma ljepila i smanjuje minimalnu potrebnu temperaturu za stvaranje filma. [6]

Otapala na svojstva PVAc ljepila djeluju slično kao i omekšivači, no imaju privremen učinak. Visoko kompatibilna otapala s PVAc ljepilom snižavaju temperaturu potrebnu za stvaranje filma ljepila i to dovodi do stvaranja homogenog filma. S obzirom na to da otapalo u konačnici potpuno ishlapi, ne utječe na mehanička svojstva ljepila. Kao otapala koriste se alkoholi, esteri, ketoni i aromatski ugljikovodici, a dodaju se ljepilu u količinama od 1 do 5 % na suhu tvar PVAc ljepila. Punila se dodaju ljepilu kako bi se povećao udio suhe tvari, povećala viskoznost i gustoća, povećala izdržljivost, smanjila penetracija, poboljšala svojstva filma za ispunu pora i pukotina te smanjila cijena ljepila. Najčešće se kao punila koriste gips, modificirani škrob, kalcijev karbonat, kaolin i glina. Udio punila ima jak utjecaj na kvalitetu i svojstva ljepila jer prevelik udio smanjuje snagu lijepljenja. Za razliku od anorganskih, organska se punila dodaju u malim količinama jer imaju veći utjecaj na smanjenje čvrstoće i povećanje viskoznosti ljepila. Organska se dodaju u udjelu od 5 do 10 %, a anorganska i do 50 % na suhu tvar PVAc ljepila.

2.2. Procesi kod lijepljenja

2.2.1. Adhezija

Adhezija (lat. *adhaesio*: prijanjanje, lijepljenje) može uključivati kemijsko ili fizikalno povezivanje dviju površina, a to je stanje u kojem se dvije raznovrsne površine iz različitih materijala zajedno drže međusobnim djelovanjem privlačnih sila zbog interakcije molekula, atoma ili iona. Fenomen adhezije pokušavao se objasniti čitavim nizom teorija od kojih svaka objašnjava pojave vezane za određene kombinacije materijala, koje za druge materijale ne vrijede.

Mehanizmi adhezije intenzivno se istražuju posljednjih nekoliko godina. Ono što se može zaključiti je da je prijanjanje ljepila na površinu dijela koji se lijepi rezultat mehaničkih, fizikalnih i kemijskih sila koje se preklapaju i utječu jedna na drugu. [7]

Najvažniji mehanizam za postizanje adhezije je adsorpcija, a najučestalije sile koje se javljaju pri adsorpciji su Van der Waalsove sile. Da bi adsorpcija bila dobra, mora biti dobro močenje površine, zbog toga se uspješnost lijepljenog spoja gleda kao omjer

ostvarenog broja molekula između površina koje se spajaju i ljepila, te maksimalnog broja tih istih molekula. Pošto je broj tih teško izmjeriti, uspješnost lijepljenog spoja se mjeri na temelju kontaktnog kuta.

Na adheziju utječe i difuzija. Difuzija je spontano miješanje dviju ili više tvari kroz njihovu dodirnu površinu ili propusnu membranu. Da bi došlo do difuzije potrebna je kompatibilnost ljepila i materijala dijela koji se lijepi. Čimbenici koji utječu na difuziju su temperatura, vrijeme dodira, molekularna masa polimera (ljepila), te stanje tog istog polimera.

Idući mehanizam bitan za postizanje adhezije je mehaničko sidrenje koje se ostvaruje prilikom ulaska ljepila u pore, udubine i u ostale nepravilnosti površine. Uvjeti koji moraju biti zadovoljeni da bi došlo do mehaničkog sidrenja su dobro močenje površine koji se lijepi, te ljepilo dovoljno niske viskoznosti da može lagano popuniti šupljine i iz njih istisnuti zrak. Dok ova pojava objašnjava povezivanje nekih materijala (npr. guma i tekstilna ili papirnata podloga), u teoriji isključuje povezivanje drugih, koji su u praksi potvrđeni (glatka površina i ljepilo).

Čvrstoći lijepljenog spoja doprinose i elektrostatičke sile, do kojih dolazi zbog razlike u elektronegativnosti između ljepila i materijala koji se lijepi.

2.2.2. Kohezija

Kohezija (lat. *cohaerere*: prijanjati, biti povezan), je privlačna međuatomska ili međumolekularna sila koja djeluje između susjednih čestica tvari. Najjača je u tvarima koje su u čvrstom stanju, slabija u tekućinama, a najslabija u realnim plinovima. Tako npr. kohezijske sile drže kap vode na okupu.

Molekularna masa polimera je važan čimbenik koji određuje kohezijsku čvrstoću ljepila. Potrebno je dvostruko djelovanje optimalne adhezije i kohezije da bi se povezale sile i da bi se postigla optimalna čvrstoća lijepljenog spoja. Kada se već u pripremi materijala za lijepljenje postignu optimalne adhezijske sile, tada je kohezijska čvrstoća lijepljenog spoja odlučujući kriterij za njegovu čvrstoću. [8]

2.3.Nanotehnologija

Nanotehnologija je osmišljavanje, karakterizacija, proizvodnja i primjena materijala, naprava i sustava kontrolom oblika i veličine na nanorazini, gdje nanorazina podrazumijeva područje veličina od 1 do 100. [9] Nanoznanosti i nanotehnologijom nazivamo istraživanja i primjenu vrlo malih čestica koje se mogu koristiti u svim drugim znanstvenim područjima, kao što su kemija, biologija, fizika, znanosti o materijalima i inženjerstvo. [10]

Tipične značajke nanotehnologije prema Nacionalnoj nanotehnološkoj inicijativi (National Nanotechnology Initiative, NNI) su: istraživanje i razvoj tehnologije radi razumijevanja i kontrole materijala s dimenzijama u približnom rasponu 1-100 nm; sposobnost razumijevanja stvaranja i korištenja struktura, naprava i sustava koji imaju fundamentalno nova svojstva zahvaljujući nanodimenzijama, sposobnost dobivanja slike, mjerenja i modeliranja te manipulacije materijalima na nanorazini u cilju iskorištavanja njihovih svojstava i funkcionalnosti; sposobnost integracije ovih svojstava i funkcionalnosti u sustave nano do makroskopskih veličina

Suvremenu fazu znanstvenog i tehnološkog napretka određuju postignuća i perspektive nanoznanosti i nanotehnologije. Danas su riječi poput nanotehnologije, nanofizike, nanokemije, nanokompozita postale vrlo popularne i vrlo važne. Temeljna znanstvena istraživanja dobivaju bitnu potporu vodećih industrijskih tvrtki i državnih organizacija, pa su i zbog toga nanoznanosti i nanotehnologije u prvom redu znanstvenog i tehnološkog napretka. Do sada je poznato da nanočestice mogu imati prilično rijetka fizikalna i kemijska svojstva što otvara nove načine stvaranja i razvoja novih tvari, materijala i procesa. Ovo područje znanosti i tehnologije privuklo je iznadprosječno zanimanje i pozornost.[11]

2.3.1.Nanočestice u polimernim materijalima

Mnoga istraživanja koja su provedena u svrhu poboljšanja svojstava polimernih membrana, a uzimaju u obzir bolju toplinsku stabilnost, mehanička svojstva te propusnost polimerne membrane i uklanjanja naslaga koriste anorganske nanočestice kao punilo u pripremi kompozitnih membrana.

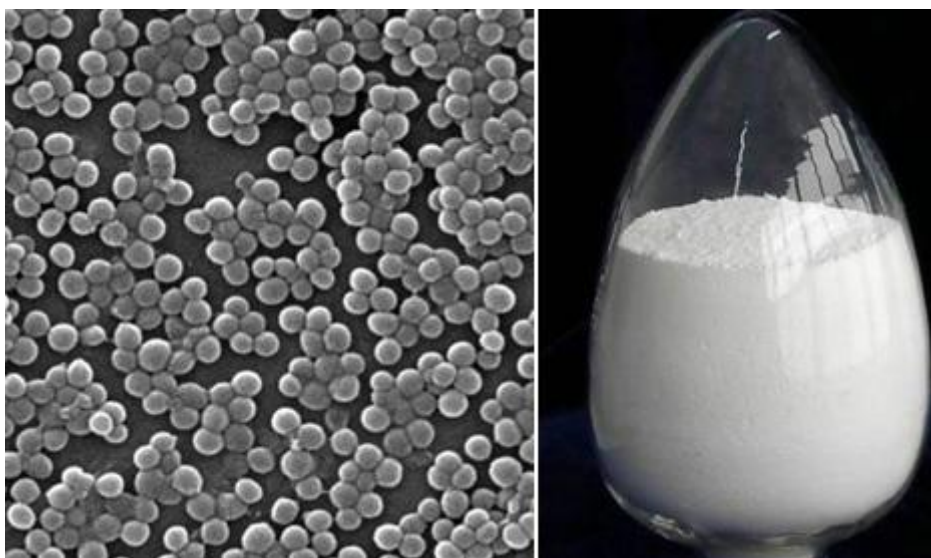
Dvije vrste anorganskih čestica mogu se upotrijebiti kao punila u polimerima za pripravu kompozitnih membrana, a to su porozne i neporozne čestice. Različite vrste poroznih anorganskih punila kao što su zeoliti i čestice ugljika korištene su u miješanim matricama membrana te su ispitane zbog utjecaja na strukturu i svojstva separacije plinova. Anorganske neporozne nanočestice također su uvedene u polimernu matricu kako bi se na taj način pripravile polimer-anorganske nanokompozitne membrane npr. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO , ZrO_2 , CdS i TiO_2 . Anorganske membrane imaju svoje prednosti, a to su veća toplinska i kemijska stabilnost, otpornost i duži vijek trajanja, ali još uvijek su skupe, krhke te imaju slabu sposobnost formiranja membrane. Kompozitni materijali mogu kombinirati osnovna svojstva organskih i anorganskih materijala i pružiti specifične prednosti pri pripremi umjetnih membrana s izvrsnim performansama odvajanja, dobrim toplinskim i morfološkim svojstvima, kao i poboljšanom kemijskom otpornošću i prilagodljivosti u teškim okolišnim uvjetima, a imaju sličnu sposobnost formiranja membrane. Uspješne značajke nanokompozitne membrane uglavnom su rezultat kombinacije jednostavnog postupka obrade polimera i vrhunskih svojstava anorganskih materijala. Međutim, treba naglasiti da stupanj poboljšanja svojstava membrane ovisi o vrsti upotrijebljene matrice i punila, o opsegu adhezije punila na matricu te o razini disperzije punila u matrici.

2.3.2. TiO_2 nanočestice

Titanov dioksid (TiO_2) zadobio je veliku pažnju kao punilo upravo zbog svoje izvrsne kemijske stabilnosti, hidrofilnosti, antibakterijskih svojstava, UV otpornosti, te zbog toga što je transparentan za vidljivu svjetlost i uspješno se koristi kao fotokatalizator u postupku pročišćavanja voda.

Ahmad i sur. su u svom radu prikazali rezultate za polivinilalkohol / titanijev dioksid ($\text{PVA} / \text{TiO}_2$) nanokompozitne membrane koje su pripremili dispergiranjem hidrofilnih zasićenih TiO_2 nanočestica u polimernu matricu. Utjecaj nanočestica TiO_2 na morfološka i toplinska svojstva $\text{PVA} / \text{TiO}_2$ nanokompozitne membrane ispitana je pomoću FESEM, XRD, DSC, TGA, reometra, zeta sizera i mjerenja kontaktnog kuta. FESEM analizom pokazalo se da su nanočestice TiO_2 do 30% homogeno dispergirane u membranama bez agregacije i pokrivene PVA polimernim lancem. Iznad 30% TiO_2 , razina agregacije se povećavala, a na 50%, bila je značajna. Ugradnja nanočestica TiO_2

u PVA matricu smanjuje primarnu kristaliničnost PVA i inducira nova kristalna područja. Toplinska stabilnost kompozitne membrane poboljšana je dodavanjem nanočestica TiO_2 . Zeta potencijal nanokompozita se povećava povećanjem sadržaja TiO_2 , što pokazuje da je PVA / TiO_2 suspenzija stabilna s visokim sadržajem TiO_2 . Hidrofilnost PVA / TiO_2 nanokompozitne membrane se također povećava s povećanjem sadržaja TiO_2 u membrani.[12]



Slika 2. TiO_2 nanočestice

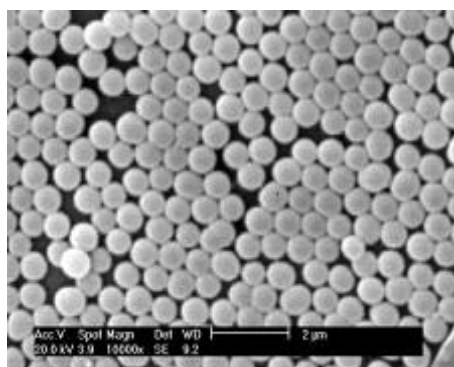
(Izvor:<https://www.indiamart.com/proddetail/titanium-dioxide-tio2-nanoparticles-14124750012.html>)

2.3.3. SiO_2 nanočestice

Sintetizirani polivinil acetat (PVAc) lateks pripremljen je emulzijskom polimerizacijom korištenjem polivinil alkohola (PVA) kao stabilizatora, a važan je proizvod koji se široko koristi u različitim područjima kao što su papiri, boje, premazi i adhezivi. Međutim, zbog hidrofilnih svojstava PVA i postojanja emulgatora s malom molekularnom težinom, PVAc lateks filmovi i adhezivna ljepila imaju slabu otpornost na vodu i ne mogu se koristiti u vlažnim uvjetima.

U literaturi se nalazi nekoliko razvijenih i objavljenih metoda s kojima se nastojalo riješiti taj problem, kao što su korištenje nekih funkcionalnih komonomera tijekom polimerizacije, upotrebom mnogo više hidrofobnih komonomera, upotrebom PVA kondenziranog formaldehidom kao stabilizatorom ili smjese PVA s različitim molekularnim težinama i stupnjevima hidrolize te postupcima miješanja. Međutim, sve te metode zahtijevaju velike količine PVA kao stabilizatora za emulzijsku polimerizaciju i zbog toga se ne može poboljšati otpornost prema vodi.

U mnogim radovima ispitan je utjecaj SiO_2 nanočestica u poboljšanju polimernih svojstava. Wen i sur. su u svom radu prikazali postupak za pripremu organskih i anorganskih nanokompozitnih kuglica s polivinil acetatom (PVAc) i silicijevim nanočesticama, a manja količina anionskog reaktivnog surfaktanta HAPS (3-aliloksi-2-hidroksi-1-propansulfatna natrijeva sol) korištena je kao stabilizator. Silicijeve nanočestice poboljšale su ne samo svojstvo otpornosti nanokompozitnog polimernog filma na vodu, već i tvrdoću nanokompozitnih polimernih filmova. [13]



Slika 3. SiO_2 nanočestice

(Izvor: <http://www.ecvv.com/product/3035758.html>)

3.EKSPERIMENTALNI DIO

U tablici 1 prikazani su uzorci i pripadne oznake koje su korištene u eksperimentalnom dijelu rada:

Tablica 1.Korišteni uzorci i pripadne oznake

Uzorak				Oznaka
Papir	Ljepilo	Nanočestice	Udio nanočestica [%]	
Navigator Universal	-	-	-	N
Navigator Universal	PVAc	-	-	N PVAc
Navigator Universal	PVAc	TiO ₂	1	NT 1%
Navigator Universal	PVAc	TiO ₂	2	NT 2%
Navigator Universal	PVAc	TiO ₂	3	NT 3%
Navigator Universal	PVAc	SiO ₂	1	NS 1%
Navigator Universal	PVAc	SiO ₂	2	NS 2%
Navigator Universal	PVAc	SiO ₂	3	NS 3%
Royal White	-	-	-	R
Royal White	PVAc	-	-	R PVAc
Royal White	PVAc	TiO ₂	1	RT 1%
Royal White	PVAc	TiO ₂	2	RT 2%
Royal White	PVAc	TiO ₂	3	RT 3%
Royal White	PVAc	SiO ₂	1	RS 1%
Royal White	PVAc	SiO ₂	2	RS 2%
Royal White	PVAc	SiO ₂	3	RS 3%

3.1.Korišteni materijali

3.1.1.Papiri

U ovom diplomskom radu korištene su dvije vrste uredskog papira, gramature 80g/m^2 . Obje vrste papire proizvedene su od primarnih vlakanaca, ali imaju različit udio tvari u svojem sastavu, te je zbog toga i njihova cijena znatno različita.

Prva vrsta papira je Royal White(R) a druga skupina je Navigator Universal (N), a omjer njihovih cijena (R:N) je 1:1,7.

Uzorcima papira (Navigator Universal i Royal White) ispitani su hrapavost (ISO 4287-1), vlažnost (T412 om-94), sadržaja CaCO_3 i pepela. Mjerenja su provedena prema standardnim metodama.

Sadržaja pepela odredi se tako da se lončići s uzorkom stave u peć na $900 \pm 25^\circ\text{C}$. Nakon postizanja zadane temperature, lončići se ostave na zadanoj temperaturi od 900°C oko sat vremena. Kada je uzorak potpuno izgori, lončići se ohlade, izvade iz peći te stave u eksikator da bi postigli sobnu temperaturu i težinu. Postotak sadržaja pepela izračunava se na osnovi mase uzorka ispitanog papira bez vlage kako slijedi (jednadžba 1) (TAPPI T 413 om-93):

$$Pepeo = \frac{m_{pepeo}}{m_{papira}} \times 100[\%]$$

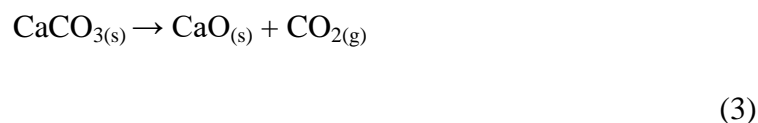
(1)

Za određivanje sadržaja CaCO_3 , pripremljeni uzorci papira stavljaju se u Erlenmeyeru tikvicu s 25 ml destilirane vode i obrađuju s poznatom količinom standardizirane klorovodične kiseline ($c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol / L}$, $V_{\text{HCl}} = 20 \text{ ml}$). Nakon zagrijavanja na temperaturu vrelišta i hlađenjem na sobnu temperaturu, koristi se povratna titracija sa standardiziranim otopinom natrijevog hidroksida ($c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol / L}$) za određivanje količine potrošene klorovodične kiseline, s fenolftaleinom kao indikatorom. Postotak kalcijevog karbonata izračunava se na osnovi mase ispitanog papira bez vlage, pretpostavlja se da je kalcijevim karbonatom sav alkalni materijal neutraliziran (jednadžba 2) (TAPPI T 553 - 92):

$$\omega(CaCO_3) = \frac{(c_{HCl} \times V_{HCl} - c_{NaOH} \times V_{NaOH}) \times 0,05}{m_{papira}} \times 100[\%]$$

(2)

Izgaranje uzoraka papira u peći dovodi do razgradnje $CaCO_3$ u CaO i CO_2 prema sljedećoj reakciji (jednadžba 3).



Zbog prethodno navedene reakcije, dobiveni rezultati za $CaCO_3$ i sadržaj pepela, nakon usporedbe količine tvari i izračunavanja mase $CaCO_3$ i CaO , može se izračunati udio CaO (jednadžba 4).

$$\omega(CaO) = \frac{m_{CaO}}{m_{pepeo}} \times 100[\%]$$

(4)

Nakon određivanja sadržaja CaO , vrlo je lako izračunati sadržaj ostataka anorganskog punila. [14]

Tablica 2. Ispitana svojstva papira Navigator Universal i Royal White

UZORAK	SVOJSTVA PAPIRA					
	Hrapavost [μm]	Vlažnost [%]	Pepeo [%]	CaCO ₃ [%]	CaO [%]	Ostatak anorganskog punila [%]
Navigator Universal	2.56 ± 0.001	4.78	13.67	20.55	13.33	0.34
Royal White	3.04 ± 0.005	4.40	16.63	30.01	16.60	0.03

3.1.2.Ljepilo

Za potrebe ispitivanja koristili smo ljepilo proizvedeno u hrvatskoj tvornici Signoplast d.o.o., a na tržištu ga nalazimo pod imenom Signokol L.

Ljepilo je izrađeno na bazi vodene disperzije polivinil acetata uz dodatak aditiva, a namijenjeno je za lijepljenja u knjigovežnicama, lijepljenje pri izradi i zatvaranju kartonske ambalaže, papirnih vrećica, kaširanje papira i kartona. Može se nanositi ručno i strojno, a optimalni uvjeti lijepljenja su pri temperaturi prostorije 18-20°C, te relativne vlažnosti zraka 60-70%. U tablici 3 nalazimo fizikalno – kemijske karakteristike ljepila.

Tablica 3. Fizikalno – kemijske karakteristike ljepila

Sadržaj suhe tvari	45 ± 2%
Viskozitet	8000-10000mPa*s
pH Vrijednost	6 ± 0,5
Gustoća	1,0776 g/cm ²

3.1.3. Nanočestice

Zbog svoje velike površine u odnosu na volumen, nanočestice imaju drugačiji utjecaj na svojstva materijala u usporedbi s istim dodacima većih dimenzija. Zbog toga se njihova upotreba stalno povećava, kako u mnogim drugim područjima, tako i u području grafičke tehnologije.

Nanočestice mogu doprinijeti boljim mehaničkim i barijernim svojstvima materijala, omogućuju proizvodnju tzv. aktivne ambalaže koja može osigurati antibakterijsku i UV zaštitu proizvoda. Međutim potrebno je napomenuti da je dokazana određena štetnost nanočestica na žive organizme, pa je iz tog razloga potrebno provoditi istraživanja o mehanizmima migracije nanočestica, njihove dinamike unutar organizma, te metaboličkom djelovanju.

Kao što je već naglašeno u prvom dijelu diplomskog rada, nanočestice koje smo koristili su titanijev dioksid (TiO_2) i silicijev dioksid (SiO_2).

Titanijev dioksid ima odličnu kemijsku stabilnost, otporan je pri povišenim temperaturama te je otporan na koroziju. Razlog dodavanja nanočestica TiO_2 je poboljšanje različitih svojstava kao što su čvrstoća, lomna žilavost, izdržljivost, toplinska stabilnost itd.

Silicijev dioksid poznat i pod imenom silika u obliku nanočestica se koristi u mnogim područjima. Tako ga nalazimo kao punilo za ojačavanje materijala, ali i kao sredstvo protiv pjenjenja u proizvodnji papira, boja i tekstila. Može imati hidrofilna i hidrofobna svojstva, a primjenjuje se i kao univerzalno sredstvo za zgušnjavanje i protiv zgrušavanja.

Tablica 4. Specifikacije korištenih nanočestica

Komercijalni naziv	AEROSIL R 8200	AEROXIDE P25
Molekulska formula	SiO_2	TiO_2
Specifična površina (BET), m^2/g	135-185	35-65
pH vrijednost	≥ 5	3,5-4,5
Proizvođač	Evonik	Acros Organics

3.2. Korišteni uređaji

3.2.1. Homogenizator

Kao što im sama riječ kaže, homogenizatori služe da bi miješali tj. homogenizirali smjesu. Model koji smo koristili za potrebe diplomskog rada (IKA T25 digital TURRAX) ima širok spektar primjene, od homogeniziranja uzoraka otpadnih voda do laboratorijske primjene pod vakuumom ili određenim tlakom. Ovaj model koristi se za volumene od 1 do 2000 ml.



Slika 4. Homogenizator

(Izvor: <https://www.thermofisher.co.nz>)

3.2.2. Goniometar

Goniometar je mjerni instrument za mjerenje kontaktnih kutova. Različiti tipovi goniometra primjenjuju se u navigaciji, geodeziji i topografiji, kristalografiji, antropologiji i dr. [15]

Goniometar koji smo koristili za potrebe istraživanja ovog diplomskog rada je „OCA 20 goniometar“ koji omogućuje statičku i dinamičku karakterizaciju tekućih/čvrstih međudjelovanja, te mjerenje kontaktnog kuta tekućina različitim metodama.

Tablica 5. Tehničke značajke korištenog goniometra

Kontaktni kut	0-180°, ±0,1°
Napetost površine	$10^{-2} - 2 \cdot 10^3$ mN/m
USB-CCIR kamera	768*576 piksela
Integriran termometar	-60-700°C
Dimenzije	660*230*365 mm
Težina	18kg

3.3.Opis ispitivanja

Na početku ispitivanja pripremali smo smjesu ljepila i nanočestica. Smjesa ljepila i nanočestica se pripremila u homogenizatoru, miješanjem tj. homogeniziranjem tih dviju komponenti u različitim udjelima. Miješanje je trajalo ukupno 15 minuta, unutar 5 minuta se krenulo s najmanjom količinom okretaja da bi došli do 7000 okretaja u minuti, a nakon prvih 5 minuta još se 10 minuta miješalo na 3500 okretaja u minuti. Pripremljena su PVAc ljepila s 1, 2 ili 3% SiO₂ ili TiO₂ čestica. Prvo se u 90 g PVAc ljepila dodalo 0,9 g TiO₂ (odnosno 1%). Nakon što se takva smjesa napravila, odvojilo se 20 g za ispitivanja. U preostalu masu, koja je iznosila 60 g (smanjila se jer je ponešto ostalo i na stjenkama pri miješanju ljepila i sl.), dodalo se još 1% nanočestica, odnosno 0,6 g TiO₂. Nakon miješanja odvojilo se 22,5 g za istraživanje. U preostalu masu ljepila, 30 g, dodalo se još 1% (0,3 g) kako bi dobili ljepilo s 3% TiO₂. Nakon miješanja izdvojilo se 26 g 3% TiO₂ ljepila za ispitivanje.

Potom se pripremilo ljepilo sa SiO₂ nanočesticama. Početna masa je bila 90,1 g, pa se u tu količinu dodalo 0,908 g SiO₂ nanočestica. Nakon miješanja izdvojilo se 23 g 1% ljepila za daljnja ispitivanja. U ostatak od 60,1 g. dodano je još 1%, tj. 0,6 g te se na taj način pripremila i izdvojilo 25,3 g 2% ljepila sa SiO₂ nanočesticama. U ostatak od 30 grama 2% SiO₂ ljepila dodalo se još 0,3 g SiO₂ nanočestica te se na taj način dobilo 27,1 g 3% SiO₂ ljepila za daljnje ispitivanje.

Nakon što smo pripremili ljepilo kistom smo ga nanosili na uzorke papira. Prilikom nanošenja ljepila i nakon njegovog sušenja, vidi se promjena u boji ljepila. Nemodificirano PVAc ljepilo nakon sušenja je prozirno, dok su ljepila s nanočesticama bijele boje - neprozirna. Što je veći udio nanočestica, to je ljepilo manje prozirno. Ukoliko uspoređujemo ljepilo s TiO_2 i SiO_2 , SiO_2 je prozirnije.

Ukoliko uspoređujemo boju ljepila na ispitivanim papirima nakon sušenja, možemo zamijetiti da je TiO_2 dao blago žućkastu boju dok su uzorci sa silikom ostali bijeli.

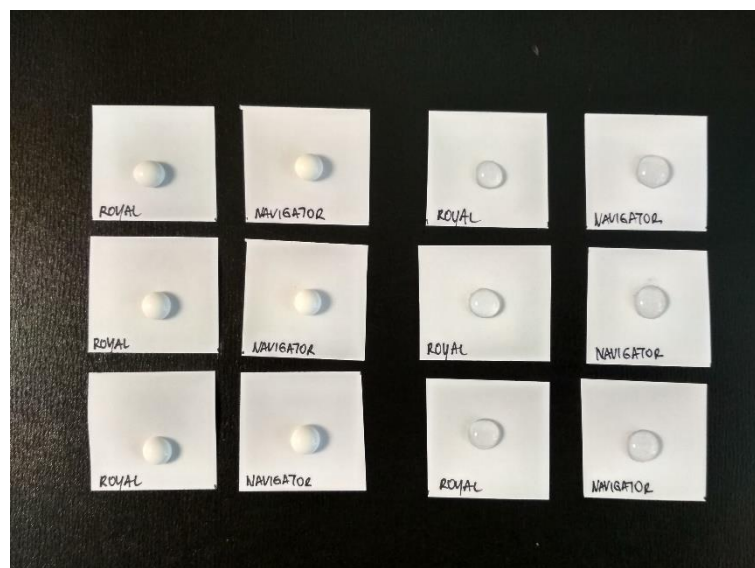
Također je bilo uočljivo da je nanošenja ljepila s većim udjelom nanočestica teže nanositi tj. razmazivati na papir nego ljepilo s manjim udjelom.

Bilo je teže nanijeti ljepilo na Royal papir u odnosu na Navigator jer se prilikom nanosa ljepila na papir kistom događa uvijanje (gužvanje) papira, u čemu se ogleda kvaliteta samog papira.

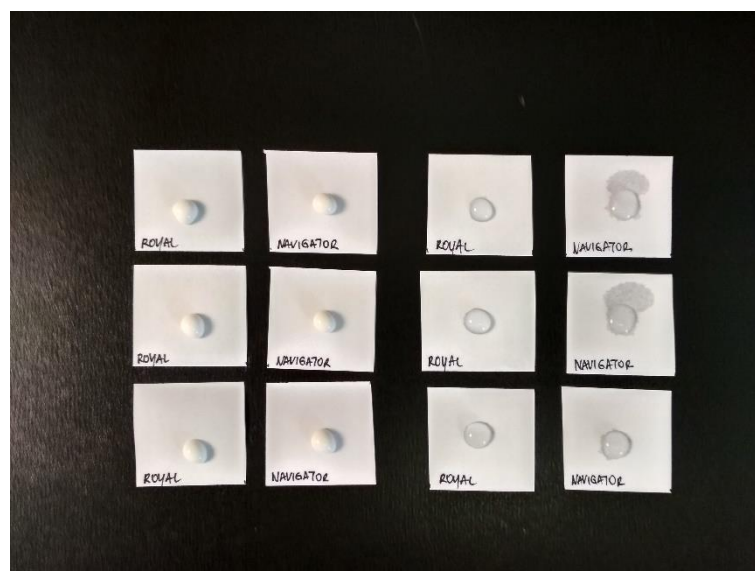
Preostalo TiO_2 ljepilo (u staklenci) se nakon 48 h potpuno stvrdnulo. Ljepila sa SiO_2 nanočesticama su ostala tekuća, ali ovisno o udjelu se razlikuju po viskoznosti. Što je veći udio SiO_2 čestica, ljepilo je ostalo više tekuće. Tako je bilo nakon tjedan dana, a isto i nakon 3-4 mjeseca.

3.4.Preliminarno vizualno ispitivanje ponašanja papira

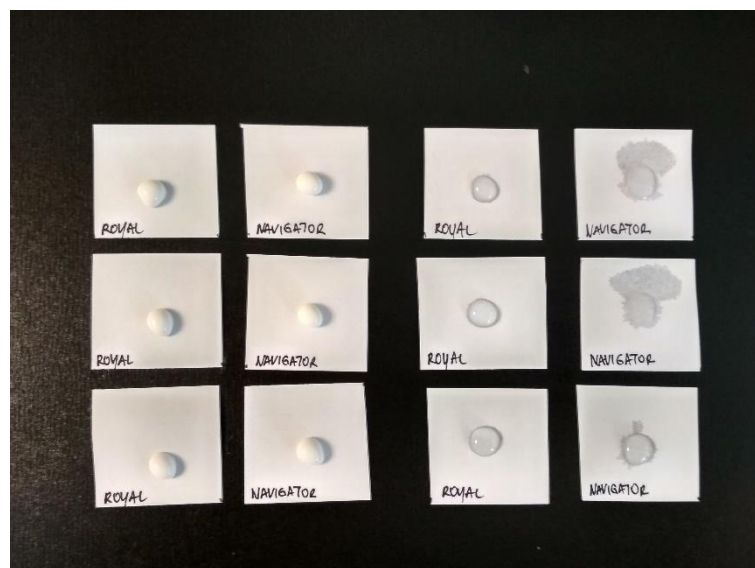
Najprije je provedeno preliminarno ispitivanje vezano uz vizualnu procjenu ponašanja papira u kombinaciji s kapljicama vode i kapljicama nemodificiranog PVAc ljepila. Kako bi vizualno pokazali kako se ponašaju voda i ljepilo na površini ispitivanih papira, napravljena su po tri uzorka svakog papira te se na papir kapnulo 0,1 ml PVAc ljepila bez dodataka te 0,1 ml vode. Ponašanje kapljica, odnosno močenje i njihova penetracija promatrani su u razdoblju od 0, 10, 20, 30, 60, 120 i 180 min.



Slika 5. Ponašanje kapljica nakon 0 min



Slika 6. Ponašanje kapljica nakon 10 min



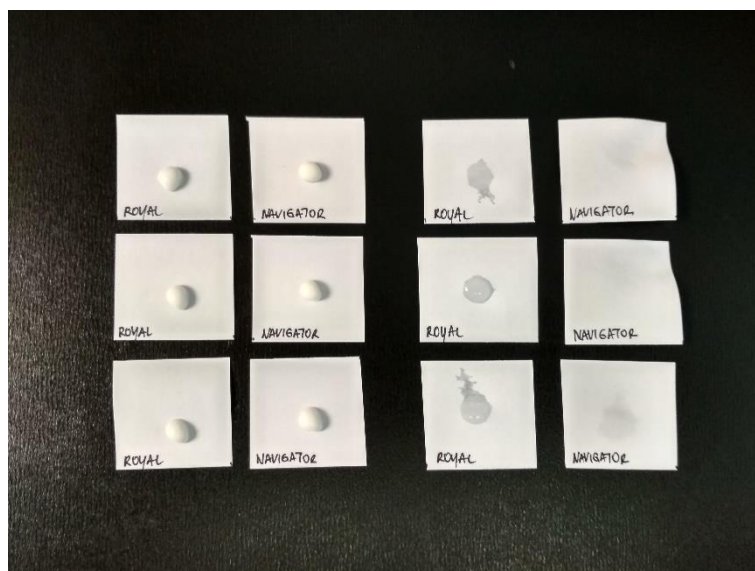
Slika 7. Ponašanje kapljica nakon 20 min



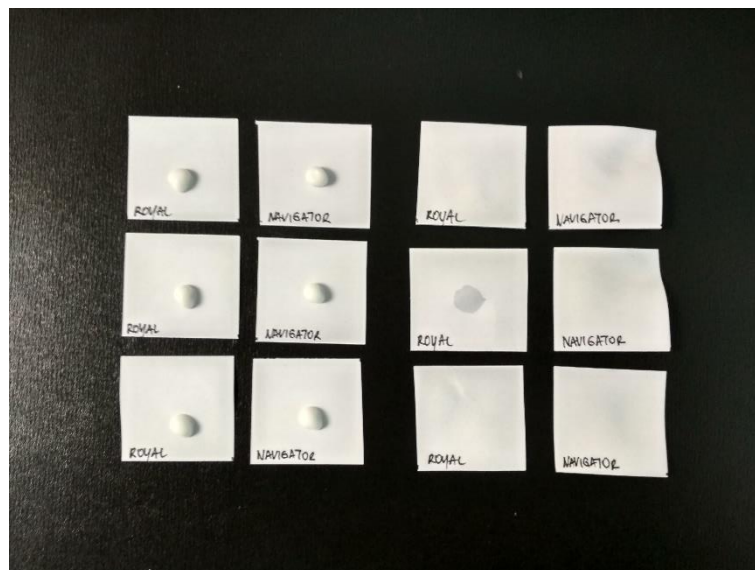
Slika 8. Ponašanje kapljica nakon 30 min



Slika 9. Ponašanje kapljica nakon 60 min



Slika 10. Ponašanje kapljica nakon 120 min



Slika 11. Ponašanje kapljica nakon 180 min

3.5. Postupci mjerenja

3.5.1. Kontaktni kutovi

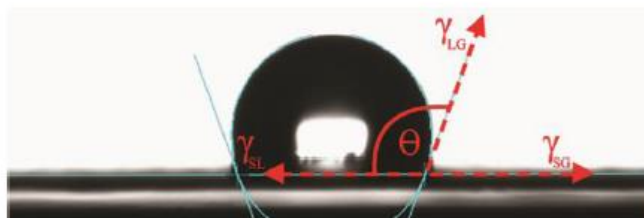
Ispitivani uzorci različitih papira izrezani su u trake (100 x 15 mm) za određivanje slobodne površinske energije (SFE) pomoću DataPhysics OCA 30 goniometra. U ovom radu kontaktni kut mjeren je metodom viseće kapi, odnosno Sessile drop metodom. Sessile drop metoda ili metoda viseće kapi - kada kap tekućine dođe u kontakt s čvrstom ravnom površinom, kapljica formira određeni oblik (nakon što je kapljica bila u kontaktu s papirom oko 1-2 sekunde). Kontaktni kut se mjeri između osnovne ravnine (dodirne površine tekućine i krute tvari) i tangente kapljice na granici triju faza (čvrsto, tekuće i plinovito). Trake s PVAc ljepilom bile su jednake veličine. Izmjereni kontaktni kutovi (θ) između čvrste površine i tri različite tekućine s poznatim površinskim napetostima (demineralizirana voda, dijodometan i glicerol) dani su u tablici 6. Slobodne površinske energije ispitanih papira i ljepila procijenjene su automatskom metodom proračuna pomoću softvera (SCA20, Verzija 2.01). Volumen kapljica bio je 1 μ L. Kontaktni kutovi su snimljeni pomoću CCD kamere (slika 2), (TAPPI T 458cm-04).

Tablica 6: Površinska napetost (γ) ispitanih tekućina, disperzivna (γ^d) i polarna komponente (γ^p)

Ispitane tekućine	γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]
Voda	72,80	21,80	51,00
Diodometan	50,80	50,80	00,00
Glicerol	63,40	37,00	26,40

Prema Youngovoj jednadžbi, kontaktni kut kapljevine na idealnoj čvrstoj površini određen je mehaničkom ravnotežom kapi pod djelovanjem triju površinskih napetosti (jednadžba 5)

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (5)$$



Slika 12: Kontaktni kut snimljen CCD kamere između uzorka N i vode

3.5.2. Parametri adhezije

Kako bi se omogućilo prijanjanje dvaju materijala, potrebno je ljepilo staviti u bliski kontakt s površinom podloge kako bi se postigla čvrsta veza. Viskozitet mora biti takav da s jedne strane stvori odgovarajuću čvrstu vezu, a s druge ne bi trebao destabilizirati podlogu. To se normalno prilagođava mijenjanjem sadržaja vode u PVAc ljepilu, prema tehničkim podacima (0-5% vode). Rad prijanjanja (W_{12}) je mjera jakosti kontakta između dvije faze. Taj rad se mora izvršiti kako bi se odvojile dvije susjedne faze. Kada

se jedna faza navlaži drugom, dvije prethodno postojeće površine nestaju, kao rezultat oslobađanja energije zbog odgovarajućih površinskih slobodnih energija γ_1 i γ_2 . U isto vrijeme mora se izvršiti rad, koji se naziva površina slobodne energije međufaze (γ_{12}), kako bi se stvorila granica faza. Rad adhezije daje sljedeću jednadžbu (jednadžba 7) [16].

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (7)$$

Kohezija između dvaju atoma i molekula koja uzrokuje slobodnu površinsku energiju može se objasniti različitim vrstama interakcija. Posebno se može razlikovati disperzivna i polarna interakcija. Interakcije uzrokovane privremenim oscilacijama distribucije naboja u atomima / molekulama nazivaju se disperzivna interakcija - van der Waals. Polarne interakcije obuhvaćale su Coulombove interakcije između trajnih dipola i između trajnih i induciranih dipola (npr. vodikovih veza), jer van der Waalove sile se javljaju između svih atoma i molekula s površinskom energijom koja se sastoji od samo jednog polarnog dijela. S druge strane, postoje tvari koje nemaju polarnih skupina, poput alkana koji se sastoje od lanaca ugljikovodika. Stoga je njihova površinska energija čisto disperzivna. [17]

Za računanje slobodne površinske energije koristili smo Owens-Wendt (OW) metodu, koja je jedna od najčešćih metoda za izračunavanje slobodne energije površine polimernih materijala.

OW model je empirijski model koji se temelji na pretpostavci da se površinska energija između dvije faze (u ovom slučaju papir i ljepilo) izračunava na temelju slobodnih površinskih energija tih dviju faza, te sličnih interakcija između tih faza. Te interakcije interpretiraju se kao srednje vrijednosti disperznog (γ^d) i polarnog (γ^p) dijela slobodne površinske energije, što je prikazano u jednadžbi 8:

$$\gamma_{12} = \gamma_1^d + \gamma_2^d - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d * \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p * \gamma_2^p} \right) \quad (8)$$

Jedan od parametara adhezije je i faktor močenja (S_{12}) kojeg smo računali prema formuli:

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (9)$$

Razliku disperznih indeksa računali smo tako što se od disperznog indeksa ljepila oduzimamo disperzni indeks papira.

Optimalno prijanjanje, to jest optimalna adhezija, postiže se u slučaju kada su ispunjeni sljedeći uvjeti : termodinamički rad adhezije (W_{12}) mora biti maksimalan [$W_{12} \rightarrow M AX$], međupovršinska napetost (γ_{12}) minimalna (što bliže nuli) [$\gamma_{12} \leq 0$] te močenje (S_{12}) mora biti jednako ili veće od 0 [$S_{12} \geq 0$].

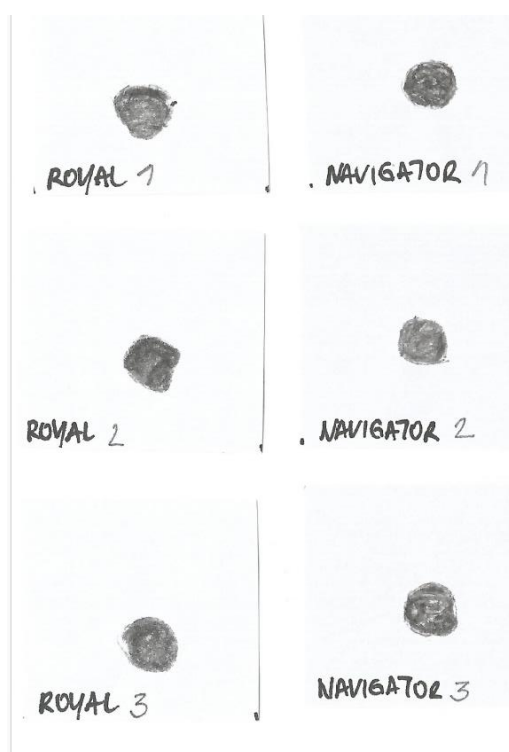
4.REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Preliminarno vizualno ispitivanje papira

Papir Navigator je od samog početka pokazao bolju hidrofilnost u odnosu na Royal papir. Razlijevanje kapljice vrlo je jasno te je postepeno povećanje penetracije vidljivo u svim vremenskim intervalima. Napredovanje, razlijevanje ljepila odvijalo se znatno sporije te prve jasne pomake je moguće vizualno primijetiti tek nakon 1 h.

S obzirom na jako malu vizualnu razliku koja je vidljiva, ali se ne može baš prikazati fotografijom, na sljedećim slikama, kao bi pokazali odnos močenja ove dvije vrste uzorka papira ljepilom, napravili smo sljedeće:

Nakon 3 sata, kada se lijepilo gotovo osušilo, odnosno kada je dobilo ovojnicu (koricu), obrubili smo nastale kapljice i potom ih odvojili od podloge uz pomoć skalpela (slika 13). Nakon toga, obrubljene površine smo ispunili i skenirali(slika 13).



Slika 13.Skenirane površine nastalih kapljica

Kako bi mogli pokazati koja je površina veća, gdje je faktor močenja papira ljepilom bio veći, uz pomoć Adobe Photoshopa napravili smo negativne tih kapljica.

Na slici 14 prikazani su negativni uzorka Royal.



Slika 14. Negativi uzorka Royal

Na slici 15 prikazani su negativni uzorka Navigator.



Slika 15. Negativi uzorka Navigator

Slika 16 pokazuje preklapanja tih kapljica, tj. dokazuju veće močenje Royal papira PVAc ljepilom:



Slika 16. Preklapanje negativa kapljica uzorka Royal i Navigator

4.2.Kontaktne kutove

U tablicama koje slijede navedene su srednje vrijednosti za izmjerene kontaktne kutove. Tablica 7 pokazuje srednju vrijednost kontaktnog kuta izmjerenu na papiru Navigator Universal, bez ljepila, te srednje vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova za uzorke s nemodificiranim i modificiranim PVAc ljepilom.

Tablica 7. Srednje vrijednosti kontaktnih kutova za uzorak Navigator

Uzorak	Voda[°]	Dijodometan[°]	Glicerol[°]
N	110,9	44	89
NPVAc	41,9	34,51	64,179
NS 1%	61,419	38,056	64,434
NS 2%	61,058	38,026	60,33
NS 3%	50,019	36,529	61,647
NT 1%	59,563	35,138	57,095
NT 2%	55,53	35,745	64,521
NT 3%	57,262	36,62	65,445

U tablici 8 vidimo srednju vrijednost kontaktnih kutova izmjerenu na papiru Royal White, bez ljepila, te srednje vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova za uzorke s nemodificiranim i modificiranim PVAc ljepilom.

Tablica 8. Srednje vrijednosti kontaktnih kutova za uzorak Royal

Uzorak	Voda [°]	Dijodometan [°]	Glicerol [°]
R	112,2	42,5	94,3
RPVAc	81,853	41,793	68,8
RS 1%	70,406	35,4	70,482
RS 2%	77,764	39,234	65,5
RS 3%	75,277	37,689	63,162
RT 1%	72,236	34,41	67,57
RT 2%	56,592	35,255	63,578
RT 3%	66,886	37,16	59,857

4.3. Parametari adhezije

U tablici 9 prikazane su srednje vrijednosti uzorka Navigator Universal za izračunate rezultate slobodne površinske energije (γ), polarne (γ^p) i disperzne (γ^d) komponente, te disperznog indeksa (x^d) koji se računa kao omjer disperzne komponente i ukupne slobodne površinske energije.

Tablica 9. Srednje vrijednosti uzorka Navigator za izračunate rezultate γ , γ^p , γ^d te x^d .

Uzorak	$\gamma[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma^p[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma^d[\text{mJ/m}^2]$	$x^d [\%]$
N	37,32	0,55	36,77	98,526
N PVAc	51,97	20,32	31,65	60,900
NS 1%	45,02	10,83	34,19	75,944
NS 2%	46,38	11,11	35,28	76,067
NS 3%	49,65	16,54	33,11	66,686
NT 1%	48,39	11,44	36,94	76,338
NT 2%	47,14	13,41	33,73	71,552
NT 3%	46,22	12,6	33,62	72,739

U tablici 10 prikazane su srednje vrijednosti uzorka Royal White za izračunate rezultate slobodne površinske energije, polarne i disperzne komponente, te disperznog indeksa.

Tablica 10. Srednje vrijednosti uzorka Royal za izračunate rezultate γ , γ^p , γ^d te x^d .

Uzorak	$\gamma[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma^p[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma^d[\text{mJ/m}^2]$	$x^d [\%]$
R	36,83	0,81	36,02	97,800
R PVAc	39,47	2,98	36,49	92,449
RS 1%	41,01	2,39	38,61	94,147
RS 2%	41,54	4,05	37,49	90,250
RS 3%	42,95	4,78	38,16	88,847
RT 1%	42,78	5,47	37,31	87,213
RT 2%	47,21	12,8	34,41	72,887
RT 3%	45,37	8,2	37,16	81,904

U tablici 11 prikazane su srednje vrijednosti uzorka Navigator Universal i ljepila za izračunate rezultate rada adhezije, međufaznu energiju, faktor močenja, te razliku disperznih indeksa papira i ljepila (x^{dr}).

Tablica 11. Srednje vrijednosti uzorka Navigator za izračunate rezultate rada adhezije, međufaznu energiju, faktor močenja, te razliku disperznih indeksa papira i ljepila.

Uzorak	$W_{12}[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma_{12}[\text{mJ/m}^2]$	$S_{12}[\text{mJ/m}^2]$	$x^{dr}[\text{mJ/m}^2]$
N PVAc	74,914	14,376	-29,026	-37,626
NS 1%	75,794	6,546	-14,246	-22,582
NS 2%	76,978	6,722	-15,782	-22,459
NS 3%	75,816	11,154	-23,484	-31,839
NT 1%	78,727	6,983	-18,053	-22,188
NT 2%	75,866	8,594	-18,414	-26,973
NT 3%	75,584	7,956	-16,856	-25,787

U tablici 12 prikazane su srednje vrijednosti uzorka Royal White i ljepila za izračunate rezultate rada adhezije, međufaznu energiju, faktor močenja, te razliku disperznih indeksa papira i ljepila (x^{dr}).

Tablica 12. Srednje vrijednosti uzorka Royal za izračunate rezultate rada adhezije, međufaznu energiju, faktor močenja, te razliku disperznih indeksa papira i ljepila.

Uzorak	$W_{12}[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma_{12}[\text{mJ/m}^2]$	$S_{12}[\text{mJ/m}^2]$	$x^{dr}[\text{mJ/m}^2]$
R PVAc	75,616	0,684	-3,324	-5,351
RS 1%	77,368	0,472	-4,652	-3,653
RS 2%	77,118	1,252	-5,962	-7,550
RS 3%	78,085	1,695	-7,815	-8,953
RT 1%	77,528	2,082	-8,032	-10,587
RT 2%	76,851	7,189	-17,569	-24,914
RT 3%	78,326	3,874	-12,414	-15,896

U tablici 13 prikazan je poredak predviđanja uspješnosti adhezije prema dobivenim rezultatima. Za ovu tablicu smo uzeli u obzir rad adhezije (što veći), međufaznu energiju (što manju), faktor močenja (što bliži nuli) te indeks disperzije (što bliži indeksu disperzije papira, odnosno što manja razlika indeksa ljepila i papira). Ukupni poredak je formiran prema parametrima te na temelju poklapanja parametara. Kod većine uzoraka poklapala se međufazna energija s disperznim indeksom te faktor močenja.

Tablica 13. Ukupni poredak predviđanja uspješnosti adhezije

POREDAK PREMA:				
RADU ADHEZIJE	MEĐUFAZNOJ ENERGIJI	MOČENJU	RAZLICI DISPERZNIH INDEKSA	UKUPNI POREDAK
NT 1%	RS 1%	R	RS 1%	RS 1%
RT 3%	R	RS 1%	R	R
RS 3%	RS 2%	RS 2%	RS 2%	RS 2%
RT 1%	RS 3%	RS 3%	RS 3%	RS 3%
RS 1%	RT 1%	RT 1%	RT 1%	RT 1%
RS 2%	RT 3%	RT 3%	RT 3%	RT 3%
NS 2%	NS 1%	NS 1%	NT 1%	NS 1%
RT 2%	NS 2%	NS 2%	NS 2%	NS 2%
NT 2%	NT 1%	NT 3%	NS 1%	NT 1%
NS 3%	RT 2%	RT 2%	RT 2%	RT 2%
NS 1%	NT 3%	NT 1%	NT 3%	NT 3%
R	NT 2%	NT 2%	NT 2%	NT 2%
NT 3%	NS 3%	NS 3%	NS 3%	NS 3%
N	N	N	N	N

4.4.Diskusija

Ukoliko gledamo kontaktne kutove papira bez ljepila, možemo zamijetiti da su oni poprilično slični (tablici 13) bez obzira na različita svojstva papira koja su navedena u tablici 2.

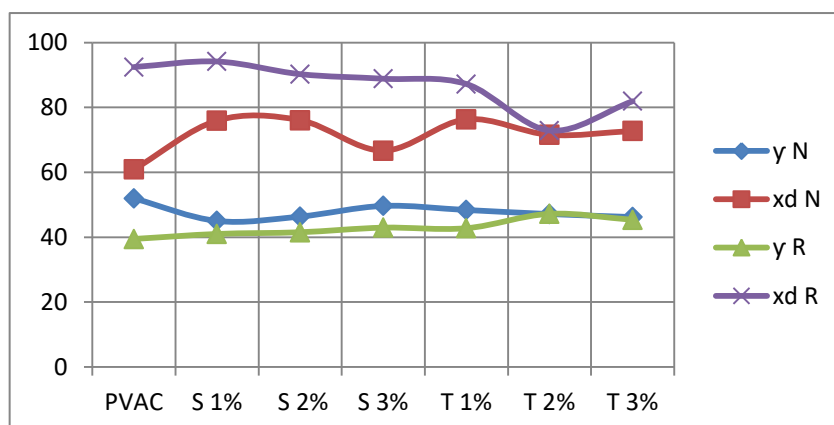
Tablica 13.Izmjereni kontaktni kutovi papira bez ljepila

Uzorak	Voda [°]	Dijodometan [°]	Glicerol [°]
N	110,9	44	89
R	112,2	42,5	94,3

Iz toga zaključujemo da će i izračunata slobodna površinska energija biti slična, kao i udio polarne i disperzne komponente. Promatrajući kontaktne kutove na oba papira s vodom, zaključujemo da oba papira imaju hidrofozna svojstva.

Ukoliko gledamo kontaktne kutove vezane uz ljepila na Navigatoru papiru i ljepila na Royalu papiru možemo donijeti nekoliko zaključaka. Gotovo sva pripremljena ljepila koja su nanesena na Navigator pokazala su da imaju veću vrijednost ukupne slobodne površinsku energiju te znatno manji disperzni indeks, odnosno da iako disperzna komponenta prevladava, udio polarne je znatno veći u odnosu na ljepila nanesena na Royal papir (iznimka uzorak RT 2%) što je prikazano grafikonom 1.

Grafikon 1. Usporedba slobodnih površinskih energija i disperznih komponentni



Nadalje, što je disperzni indeks ljepila bliži disperznom indeksu papira, to će međufazna energija biti manja te je moguće predvidjeti koji će adhezijski spoj papira i ljepila biti kvalitetniji. Ukoliko je disperzijski indeks brojčano bliži, to znači da može doći do više interakcija među korištenim materijalima i očekuje se kvalitetnija veza. Što je interakcija veća, smanjuje se i vrijednost međufazne energije, odnosno odbijanja među ta dva materijala.

Ukoliko gledamo svojstva papira i povežemo ih s dobivenim kontaktnim kutovima te vizualnom procjenom, možemo zaključiti da jako mala razlika u hrapavosti ovdje nije utjecala na rezultate, odnosno stupanj močenja. No, to isto ne vrijedi za udio kalcijevog karbonata koji je imao najveći utjecaj (udio kalcijeva karbonata je kod Royal White papira veći otprilike 10%). Manji udio kalcijeva karbonata utjecao je na manju hidrofobnost Navigator papira, pa je došlo do većeg razlijevanja i penetracije kapljice vode.

Ako gledamo razlijevanje nemodificiranog PVAc ljepila s obzirom na promatrane uzorke papira, možemo pretpostaviti da zbog većeg udjela keljiva (vidimo da ima više keljiva jer su ona organskog podrijetla, a kod uzoraka s Navigator papirom je postotak pepela manji u odnosu na uzorke Royal) koja se nalaze u unutrašnjosti i na površini Navigatora i zbog kojeg su i sami rezultati hrapavosti nešto manji, penetracija ljepila u Navigator je bila slabija u odnosu na penetraciju ljepila u Royal. Slabija penetracija rezultat je velike polarne komponente, koja je znatno veća kod Navigatora u odnosu na Royal. S obzirom da se radi o papirima za digitalni tisak, zaglađenost površine papira jako je bitna, a postiže se satiniranjem i keljenjem. No, na taj način smo i smanjili upojnost samog ljepila u papir. Zaglađivanjem dobivamo čvrstu i glatku površinu za tisak, odnosno utječemo na kvalitetu i brzinu tiska. Keljenjem se popunjavaju prostori među vlakancima. Keljenje može biti unutar papira i/ili na samoj površini. Također, satiniranje je jako bitno kod papira za digitalni tisak jer se kvaliteta otiska znatno smanjuje kod nesatiniranih papira zbog različitih veličina čestica tonera. Keljiva se vežu za celulozna vlakanca kojih vjerojatno ima više u Navigator, nego u Royal papirima. To možemo zaključiti i iz same cijene papira te udjela kalcijeva karbonata koji je veći kod Royal papira. Također, mehanička svojstva Navigatora su bolja u odnosu na Royal papir, što bi značilo da je veći broj i celuloznih vlakanaca čiji je udio jedan od

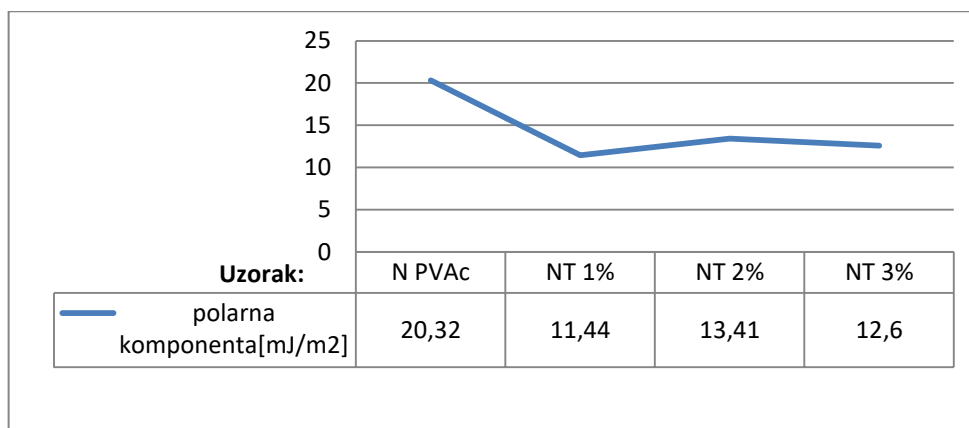
najbitnijih parametara za poboljšanje ili smanjenje mehaničke čvrstoće[18, 19]. Možemo se osvrnuti i na raširenost, odnosno veličinu tržišta ova dva papira, gdje je Navigator apsolutni pobjednik i dobro poznati svjetski „brand“, što još jednom potvrđuje njegovu kvalitetu pri digitalnom ispisu.

Glavni cilj ovog rada bio je istražiti i predvidjeti utjecaj SiO_2 i TiO_2 na čvrstoću adhezijskog spoja papir-ljepilo u svrhu poboljšanja čvrstoće i izdrživosti spoja. Pripremljeno je 6 smjesa ljepila s dodatkom 1, 2 ili 3% SiO_2 ili TiO_2 nanočestica s obzirom na masu PVAc ljepila. Znamo da dodavanjem nanočestica možemo mijenjati tradicionalne karakteristike materijala.

Ono što smo mogli zamijetiti već pri samom apliciranju ljepila s TiO_2 česticama za potrebe istraživanja, da takvi spojevi znatno brže formiraju adhezijske spojeve i suše u odnosu na klasično PVAc ljepilo i ljepilo sa SiO_2 česticama. Razlog tome je hidrofilan karakter TiO_2 čestica i hidroksilnih skupina iz Ti-OH koje reagiraju s vodom pomoću (prividnih) Van der Waalsovih i vodikovih veza i tako utječu na smanjenje kontaktnog kuta vode na površini povećanjem udjela TiO_2 čestica. [20]

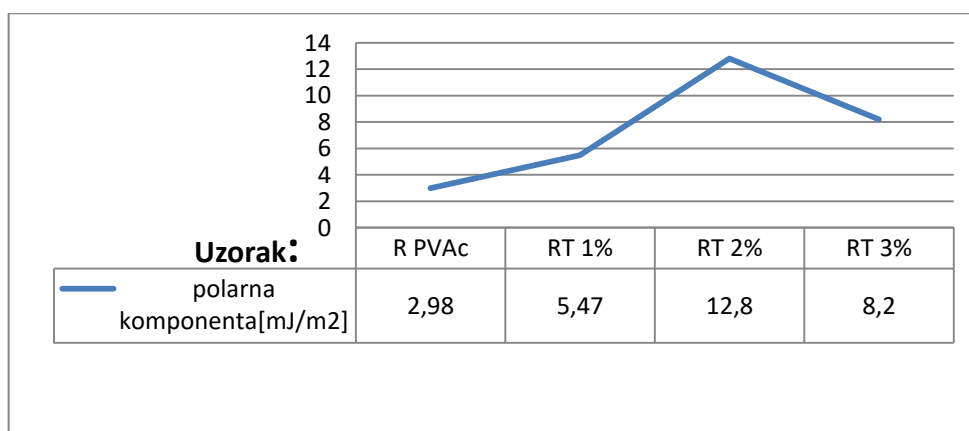
Što je bio veći udio TiO_2 čestica sušenje je bilo brže, što je onemogućilo skladištenje takvog ljepila jer se već nakon 48 h pretvorilo u krutinu. Bilo je za očekivati da će spojevi PVAc ljepila s različitim udjelima TiO_2 nanočestica dati bolje rezultate u slučaju korištenja Royal papira, zbog prethodno objašnjenih parametara papira i veće inicijalne čvrstoće s običnim PVAc ljepilom. Iako se može predvidjeti bolja ukupna čvrstoća spojeva s Royal papirom u odnosu na Navigator, dodatkom TiO_2 čestica u PVAc ljepilo pri formiranju spojeva pokazalo se korisno samo u slučaju Navigator papira. Pri tome je došlo do smanjenja polarne komponente ljepila što je rezultiralo povećanjem disperznih sila i omogućilo veći broj reakcija među komponentama spoja zbog visoko disperznog karaktera papira što je prikazano grafikonom 2.

Grafikon 2. Promjena polarne komponente na uzorcima Navigator s ljepilom te TiO₂ nanočesticama



Uslijed većeg broja reakcija, smanjila se i međufazna energija te povećao faktor močenja. Kombinacija Royal papira i PVAc ljepila bez dodatka čestica pokazala se boljom opcijom, u odnosu na ljepilo modificirano TiO₂ česticama. Optimalne rezultate kvalitete spoja dao nam je udio od 1% TiO₂ na ukupnu masu ljepila, u slučaju Navigator, ali i Royal papira. Također, možemo zamijetiti da je prilikom homogenizacije PVAc ljepila s 2% TiO₂ došlo do značajnije aglomeracije nanočestica što je utjecalo na sam ukupan poredak rezultata, odnosno povećalo međufaznu energiju i smanjilo faktor močenja prilikom povećanje polarne i smanjenja disperzne komponente što je prikazano grafikonom 3.

Grafikon 3. Promjena polarne komponente na uzorcima Royal s ljepilom te TiO₂ nanočesticama

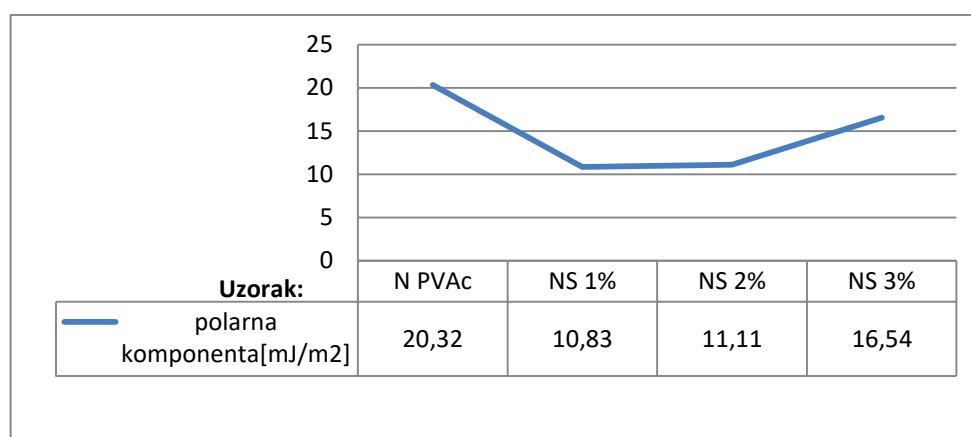


Iako hidrofilne, SiO₂ čestice imaju manje hidrofilan karakter u odnosu na TiO₂. I nakon četiri mjeseca, iako jako gusta, ova ljepila su i dalje u tekućem stanju. Što je veći udio nanočestica, manje su gusta jer jakost vodikovih veza između SiO₂ čestica i PVAc ljepila popušta povećanjem udjela nanočestica. [21]

Kao i kod TiO₂ nanočestica bilo je za očekivati da će ljepilo sa SiO₂ nanočesticama brojčano dati bolje vrijednosti u kombinaciji s Royal papirom zbog inicijalno boljih svojstava. Navedeni poredak potvrđuje očekivanja, ali se isto tako može primijetiti da su SiO₂ nanočestice, neovisno o udjelu, znatno poboljšale kvalitetu adhezije u kombinaciji s Navigator papirom, a u kombinaciji s Royal papirom kod uzorka RS 1%.

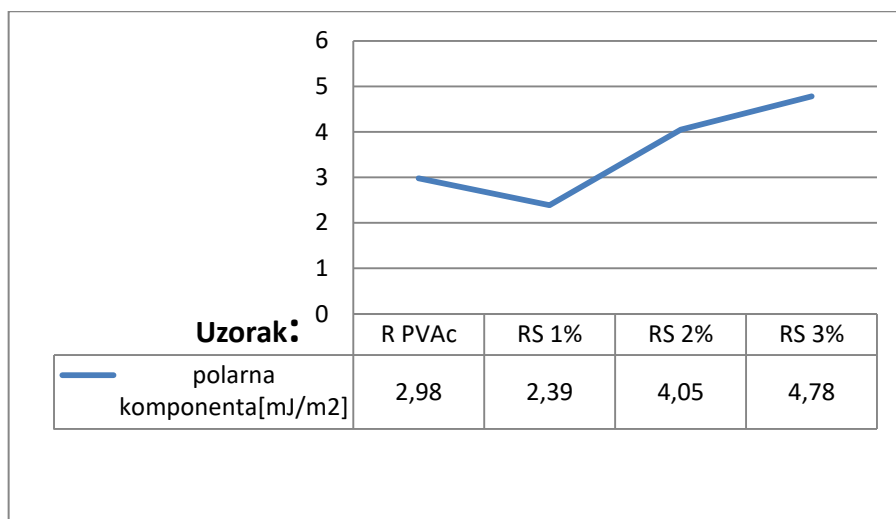
Također, kod Navigatora je došlo do znatnog smanjenja polarne komponente i međufazne energije te povećanja močenja i rada adhezije, kod svih udjela, ali najviše za 1% SiO₂ što je prikazano u grafikonu 4.

Grafikon 4. Promjena polarne komponente na uzorcima Navigator s ljepilom te SiO₂ nanočesticama



U kombinaciji s Royalom smo dobili drugačije rezultate, odnosno predviđa se da bi najkvalitetnija veza bila ona s 1% SiO₂ čestica, a nakon toga s PVAc ljepilom bez ikakvog dodatka. I u kombinaciji Royal papira i PVAc s 1% SiO₂ došlo je do malog, gotovo neznatnog smanjenja polarne komponente i međufazne energije te povećanja rada adhezije, ali i smanjenja močenja, što u konačnici, s obzirom da se radi o adhezijskim sustavima ni ne možemo sa sigurnošću definirati kao poboljšanje kvalitete veze što je vidljivo u grafikonu 5.

Grafikon 5. Promjena polarne komponente na uzorcima Royal s ljepilom te SiO₂ nanočesticama



Ono što je jasno vidljivo je, da su rezultati najbolji pri dodavanju 1% SiO₂ čestica u oba slučaja te da se povećanjem udjela kvaliteta smanjuje. Optimalni udio bi bio 1% SiO₂ nanočestica. U ovom primjeru nismo zamijetili veću aglomeraciju čestica s obzirom na dobivene rezultate, ali je moguće da se zbog aglomeracije čestica čvrstoća u većim udjelima smanjila, a ne povećala.

U konačnici, uspoređujući ispitivano PVAc ljepilo i PVAc ljepila modificirana s različitim udjelom dodvanih nanočestica, s obzirom na ukupni poredak, možemo zaključiti kako nam bolju čvrstoću daju ljepila modificirana sa SiO₂ nego s TiO₂ nanočesticama.

5.ZAKLJUČAK

Ljepila imaju širok spektar primjena u različitim industrijama. U grafičkoj tehnologiji se neprestano javljaju kompliciraniji zahtjevi za određene proizvode, pa je zbog toga veća potražnja za ekonomski prihvatljivijim i jednostavnijim načinima spajanja dijelova. Upotreba nanočestica se svakim danom povećava, kako u mnogim drugim, tako i u području grafičke tehnologije, osobito zbog toga što nanočestice mogu doprinijeti boljim mehaničkim i barijernim svojstvima materijala te omogućuju proizvodnju tzv. aktivne ambalaže koja može osigurati antibakterijsku i UV zaštitu proizvoda.

Dobiveni rezultati prikazani u tablici s ukupnim poretком uspješnosti adhezije potvrdili su očekivanja postavljena na početku diplomskog rada. Jasno je vidljivo da su rezultati najbolji pri dodavanju 1% kako SiO_2 , tako i TiO_2 nanočestica, te da se povećanjem udjela kvaliteta smanjuje, a glavni problem s povećanim udjelom čestica je njihova aglomeracija, koja prema dobivenim rezultatima više šteti čvrstoći spoja nego što ju povećava.

Uspoređujući ispitivano PVAc ljepilo i PVAc ljepila modificirana s različitim udjelom dodanih nanočestica te prikazani ukupni poredak, možemo zaključiti kako nam bolju čvrstoću daju ljepila modificirana sa SiO_2 česticama u usporedbi s TiO_2 česticama.

Bitno je napomenuti da je ovim radom dano teorijsko predviđanje uspješnosti adhezije temeljeno na izmjerenim kontaktnim kutovima i izračunu osnovnih parametara adhezije te da stvarna adhezija prilikom formiranja slijepljenih spojeva i gotovih proizvoda ovisi o znatno više parametara na koje nekada nije moguće utjecati i potpuno ih kontrolirati. Kako bi sa sigurnošću mogli potvrditi dobivene rezultate, gotove proizvode potrebno je podvrgnuti različitim adhezijskim ispitivanjima čvrstoće te podvrgnuti promjenama temperature okoline, relativne vlažnosti zraka i pritisne sile. Na temelju dobivenih rezultata te nakon ispitivanja elastičnosti modificiranih ljepila i njihovog mogućnosti skladištenja, moguće je dati konačne zaključke i preporuku za doradne procese unutar grafičke industrije koji koriste lijepljenje kao osnovni proces spajanja dvaju i više materijala.

6.LITERATURA

- [1] Croatian Chamber of Economy, 2015; Biagianti, Lanter, 2014; Romano, 2008
- [2] Mazumdar, S.K.; Mallick, P.K. Strength Properties of Adhesive Joints in SMC-SMC and SRIM-SRIM Composites. 9th Annual ACCE conference. Detroit, MI, April 7-10, 1997.
- [3] Kralj, S.; Andrić, Š. Osnove zavarivačkih i srodnih postupaka. Zagreb : Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb ; Sveučilište u Zagrebu, 1992.
- [4]. Anzulović, B. Zavarivanje i srodni postupci. Split : Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje ; Sveučilište u Splitu, 1990.)
- [5] Novaković Dragoljub (2011.) Obradni postupci povezivanja i spajanja materijala lepljenjem brošure, Srbija; dostupno na:

<https://www.scribd.com/document/238432917/Spajanje-i-Lepljenje>
(pristupljeno:16.8.2017)
- [6] Petrie E., Bookbinding Adhesives; dostupno na: <http://www.adhesivesmag.com>
(pristupljeno:10.8.2017)
- [7] Gojić, M. Tehnike spajanja i razdvajanja materijala. Sisak, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2002
- [8] Bujanić B., Magdalenic Bujanić J., Mehanizmi stvaranja ljepljenog spoja, Čakovec, Hrvatska
- [9] Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 2017.
- [10] Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 2017.
- [11] <https://www.internationalcircle.net> (pristupljeno:28.8.2017)

- [12] Ahmad Jamil, Deshmukh Kalim, Habib Muddasar, Britt Hägg May; Influence of TiO₂ Nanoparticles on the Morphological, Thermal and Solution Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Membranes Arab J Sci Eng 39 (2014) 6805–6814
- [13] Wen Nangeng, Tang Qinqiong, Chen Min, Wu Limin; Synthesis of PVAc/SiO₂ latices stabilized by silica nanoparticles, Journal of Colloid and Interface Science 320 (2008) 152–158
- [14] Interactions in polyvinyl acetate - paper adhesive joint and influence on its adhesion parameters; Petković, Gorana; Rožić, Mirela; Vukoje, Marina; Pasanec Preprotić, Suzana
- [15] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Goniometar> (pristupljeno:25.8.2017)
- [16] Chaudhury, 1993; "Owens, Wendt, Rabel i Kaelbe (WORK) metoda", 2016, Yuan, Randall Lee, 2011)
- [17] Disperzivni i polarni dijelovi površinske energije / napetosti", 2016., Kaelbe, 1970.
- [18] Herbert Holik; Handbook of Paper and Board, 2nd Revised and Enlarged Edition
- [19] Siying (Sherlyn) Chen; Effects of paper properties on xerographic print quality
- [20] Jamil Ahmad, Kalim Deshmukh, Muddasar Habib, May Britt Hägg; Influence of TiO₂ Nanoparticles on the Morphological, Thermal and Solution Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Membranes
- [21] Nangeng Wen, Qinqiong Tang, Min Chena, Limin; Synthesis of PVAc/SiO₂ latices stabilized by silica nanoparticles
- [22] TAPPI T 412 om-94 – Moisture in pulp, paper and paperboard
- [23] TAPPI T 413 om - 93 – Ash in wood, pulp, paper and paperboard
- [24] TAPPI T 458 cm - 04 – Surface wettability of paper (angle of contact method)
- [22] TAPPI T 553 pm 92 – Alkalinity of paper as calcium carbonate